



TITLE:

抄録

AUTHOR(S):

---

CITATION:

抄録. 物理化學の進歩 1931, 5(1): 1-20

ISSUE DATE:

1931-04-30

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/45911>

RIGHT:

抄

録

( 1 )

## 抄 録

C. Drucker 及び J. Marxen——混合氣體の硝子に於ける吸着……………	2
A. A. Balandin——不均一系接觸反應の機構に就て……………	3
W. Frankenburger 及び W. Zimmerman——不均一系反應に於ける氣 相輝光……………	4
W. E. Gibbs 及び H. Linder —— Aerosol-Aerogel-型 Ni の觸媒能……………	4
H. J. Schumacher——オゾン の光化學的分解……………	5
H. J. Schumacher——連鎖反應の研究。(A) Lenher 及び Rollefson の フオスゲン生成の機構に對する注意。(B) 沃度エチレンの生成及び 分解の反應機構……………	9
V. E. Cosslet 及び W. E. Garner——CO と O <sub>2</sub> の乾燥及び濕潤混合瓦 斯發火の臨界壓……………	11
C. N. Hinshelwood 及び K. Klusius——紫外光線による爆發點の移動……………	13
D. H. Hall 及び K. Tawada——氣體爆發の際に放射されるエネルギー の絶對量……………	15
B. Lewis 及び J. B. Friauf——爆發性混合氣體の爆發。酸素水素の混 合氣體中に於ける爆發速度の計算並に他の氣體の影響……………	16
J. K. Robert——氣體原子と固體表面間のエネルギー移動……………	17
F. Fort 及び C. N. Hinshelwood——氣體酸化反應の速度に就て……………	19

## 混合氣體のガラスに於ける吸着

C. Drucker 及び J. Marxen; Z. phys. Chem. **147**, 371 (1930)

著者は水素と炭酸瓦斯、或はその混合氣體は乾燥した及び濕つた硝子に對する吸着速度とその平衡を測定してゐる。實驗の温度は  $25^{\circ}\text{C}$  である。

用ひた硝子試料は約 120 瓦の硝子綿（表面積約  $8\text{m}^2$ ）で、先づこれに吸着してゐる水分及び氣體を除き去る爲に、試料を入れた吸着容器を  $300^{\circ}\text{C}$  に於て、二晝夜眞空に引いた。斯くして、ガスビュレットに充たした  $\text{CO}_2$  を水銀を用ひて吸着容器の中へ押しやり、吸着前後の壓力を、Huygen の壓力計で讀んで、計算により、乾燥した硝子綿に對する  $\text{CO}_2$  の吸着量が得られる。

次に吸着量の濕氣に對する影響を見るために、最初一定の水蒸氣壓を與へ、硝子綿に一定量の水分の吸着を起してすいてから、 $\text{CO}_2$  の吸着量を測定したが平衡に達する迄の期間は、乾燥した硝子に於けるよりも非常に長く、前者が二三時間にて平衡に達するに對し、濕つた硝子に於ては約二晝夜を要した。吸着量も前の約十倍に増加してゐる。

水素の硝子に對する吸着は乾燥した場合には吸着量が余り少ない爲めに測定不可能であつたが、濕つた場合には相當の吸着量を示した、しかし  $\text{CO}_2$  に比べては遙かに少量である。 $\text{H}_2$  と  $\text{CO}_2$  の混合氣體を濕つた硝子に吸着させた場合は組成の變化に對する吸着量の變化の曲線が強く直線から違背して居ることが判る。

$\text{CO}_2$  の濕ガラスに對する吸着量は壓力の増加と共に段々増加し、Freundlich の吸着式を満足しない。これは完全に純粹な固體表面に於ける吸着でなく、水分がある爲にこの式の適用を豫期する事が出来ないのである。

吸着層の厚さを計算してみるとその最大値は、 $\text{H}_2$  に於ては  $1 \times 10^{-8}\text{cm}$  で、 $\text{CO}_2$  の時は  $23 \times 10^{-8}\text{cm}$  以上に達した。

(川 端)

## 不均一系接觸反應の機構に就て

A. A. Balandin; Z. phys. Chem, B 2, 289 (1929)

一つの活性中心は一個の吸着分子内、二個の原子をきつて、その原子間に新しいの化學的結合を起すものであると云ふ假説を以て、不均一系接觸反應に關するいろいろの現象を説明する事が出来る。

觸媒の表面には斯様な活性中心の群即ち多簇子があり、そしてそれぞれ特有の配列と引力とを有してゐる。接觸反應は單獨な活性中心によるので無くして、實にこの多簇子に依つて行はれるのである。

この様な考へから、接觸作用と吸着とは互に密接な關係は有してゐるが、必ずしも並行するものではないと云ふ事や、又中毒作用に對しては前者が後者よりはるかに敏感であると云ふ事等が説明される。又促進劑に對してもある説明を與へる事が出来る。

更に實例として、白金の表面に於ける Cyclohexane の脱水素の現象に於て、實際に當つて説明を加へてゐる。即ち正三角形の網目をなす白金結晶の表面に正六邊形の Cyclohexane の分子が吸着した場合の模型を考へると、次の様な主な事實が同時によく説明されるのである。

即ち 1.) Cyclohexane の脱水素に於ては、必ず六個の水素原子が同時にとれなければならない事。2.) 接觸的脱水素は六環狀化合物に於てのみ可能なる事。3.) 脱水素觸媒として用ひ得る金屬の種類を豫想することか出来る。即ちその結晶形が面中心立方格子或は六方晶系に屬するものに限る事。4.) 又これらの金屬の原子はある一定の範圍内の大きさを有してゐるものでなければならない。5.) 化合物中に於ける水素原子の大きさに關する近似値が得られた事。6.) 同一の炭素核に二置換體を有する Cyclohexane は接觸脱水素が出来ない事。又 trans 二置換體も同様に不可能である。7.) 脱水素の場合の活性化エネルギーは同一の觸媒を

( 4 )

抄

録

用ふれば、原子環の如何に關せず同一なる事。等である。

同じ見地から更に白金を觸媒としたる他の種々の反應についても事實によく一致した説明を與へる事が出来る。

最後に著者は活性中心の本性如何に關して核説を出してゐる。(川 端)

### 不均一系反應に於ける氣相輝光

W. F. sankenburger 及び W. Zimmerman,

Z. phys. Chem. B, **10**, 238 (1930).

Li 片を酸素を含まない氣流中にて  $500^{\circ}$ – $600^{\circ}$  に熱すると  $\text{Li}_2\text{N}$  が生ずる。此れに少量の  $\text{O}_2$  を含む  $\text{N}_2$  を通すると  $\text{Li}_2\text{N}$  片上の氣相に於て青緑——黄緑の輝光を認める。此れは氣壓を小にすることによつて其の大きさを大にすることが出来る。此れを分光器にて見れば Li の赤線と青線の外に Na の黄線の表れるを見る。尙ほ其の他に綠紫に跨る帶狀スペクトルが現れた。數回の研究によりて此の綠色輝光の出現には窒素の外に少量の  $\text{O}_2$  の存在を必要とすること、活性窒素は Li の赤線を強くすれども綠線は強化しないこと、強輝光は  $\text{Li}_2\text{N}$  の外に比較的少量の Li の存在を必要とすることを認めた。此等のことより此の現象は  $\text{Li}_2\text{N}$  が酸化する時に先づ活性中間物(此れとしては例へば N 原子, 興奮 N 原子, 興奮  $\text{N}_2$  分子,  $\text{LiN}$  或は其れに似たる基等が可能である)が生じて此れが元の物質に復する時に其のエネルギーを  $\text{Li}_2$  分子に與へることによつて生ずると云ふ。(李)

### Aerosol—Aerogel—型 Ni の觸媒能

W. E. Gibbs 及び H. Linder, Trans. Farad. Soc. **26**, 656 (1930).

從來不均一系觸媒及反應と均一系觸媒反應との間には確然たる區別があるものと考へてゐた。然し此の區別は惟其の觸媒が反應物質と同相にあるか或は異相にあるかによつてのみ生ずるものにして其の活性化機構に於ては何等の差別もない

ものである。H. S. Taylor の活性中心説によると不均一系觸媒に於て活性中心として働くものは結晶尖端（唯一の原子價によりて結晶體に連る原子）の如きものがそれであつて反應物質は此れに吸着されて活性化されると云ふ。Armstrong 及 Hilditch は更に進んで斯る原子は觸媒作用の瞬間に於ては母體より離れて中間化合物（瞬間的）を造ると云ふ。然らば此れより考へられることは不均一系觸媒を可及的均一系觸媒にすることによつて其の觸媒能を大にすることが出來ると云ふことである。斯ることは液相に於ては確められてゐるが（硬化油法、酵素の作用等）氣相に於ては未だ何等の研究もない。著者等は此れを氣相に於て確むべく此の實驗を行つた。

氣相に分散された Ni (Aerosol 型) は次の二の方法で得られた。(a). Ni 電極間の電弧により Ni を氣相中に蒸發さす。(b) Ni の化合物例へば  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  を反應氣體混合物中にて分解さす。斯る觸媒の  $\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$  に對する觸媒能は流式法により此れを確めた。即ち  $\text{CO} : 3\text{H}_2$  の割合の混合氣體に適當量の Aerosol 型 Ni を混合して此れを反應容器内（温度：(a) 觸媒の時は  $300^\circ$ , (b) 觸媒の時は  $300^\circ, 400^\circ, 500^\circ$ ）にて反應させる。然る後に容器より出づる瓦斯について Bone & Wheeler 装置にて分析したのである。此の結果 (a) 及 (b) 共に觸媒能のなきを確めた。比較のために酸化物より得られる還元 Ni について同一條件に於て此の反應を試みしに完全に CO は  $\text{CH}_4$  になつたと云ふ。

Aerogel (Aerosol の凝結せるもの) 型 Ni の觸媒は (a) 及 (b) と同一方法にて此れを得た（各 (a<sub>1</sub>) 及 (b<sub>1</sub>) 觸媒と稱せん）。而して觸媒能も同一方法にて確めしが其の表面積の驚くべき程なるに反し觸媒能は殆ど無かつたと云ふ。（(a) 觸媒が僅少なる活性能を有するのみ）。此の時比較のために Medsforth 觸媒 ( $\text{Ni} + 15\% \text{Al}_2\text{O}_3$ ) を用ひしが此れは殆ど完全に CO を還元したと云ふ。又  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$  について上述の三觸媒の活性度を調べしに (b<sub>1</sub>) のみが無活性であることが解つた。（此のことは此の反應が CO の還元反應よりも起り安きこ

とを意味するものにして水素添加反應に於ては Co も Cu も活性觸媒であるが CO の還元反應に於ては Co が僅少なる活性を有するのみにして Cu は全然無活性であると云ふ事實と一致する)。

此等のことより Aerogel 型の無活性なる原因として氣體狀の Ni は其の運動が自由なるが故に (液體內に於けるよりも) 此れが凝結する時にはもつとも安定なる状態をとり所謂活性中心を與へない事によると云ふ。故に ( $a_1$ ) が ( $b_1$ ) よりも活性なるは ( $a_1$ ) には電極等より飛び來りし Ni 末 (氣相にて凝聚せざりしもの) の存在によると云ふ。Aerosol 型の無活性なることは氣狀 Ni 原子が反應氣體を活性化する機會よりも相互凝聚の機會が大なることによるとしてよく説明される。(李)

### オゾンの光化學的分解

H. J. Schumacher; J. Amer. Chem. Soc., **52**, 2377. (1930.)

オゾンの光化學的分解に關する研究は從來その例が決して尠くないが、多くは定性的の範圍を出ず、實驗結果より反應機構を考察することは殆んど不可能であつた。最近 Kistiakowsky が本反應を廣く定量的に研究したので著者がその實驗結果に根底を置いて反應機構の論述を試みたものである。

赤色光線によるオゾンの分解——Kistiakowsky はその實驗結果より一つの反應速度式を提出して居る。

$$-\frac{d(O_3)}{dt} = k \frac{J_{0.8} \cdot (O_3)^{\frac{1}{2}}}{m(X) - (O_3)}$$

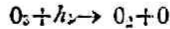
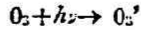
こゝに X は  $O_3$  の他に加へられたる瓦斯を意味し (多くの場合  $O_2$ ) m は 1 より小さい値の係數である。然し乍らこの式は反應瓦斯の壓がある制限内に在る時のみ適用せられるものであつて一般的のものではない。そこで著者は反應の機構を考察し、その機構より一般的に適用され得る反應速度式を求めた。先づ  $O_3$

抄

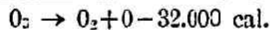
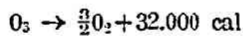
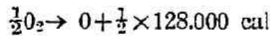
録

:(7)

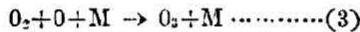
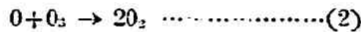
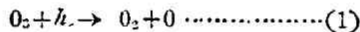
が光を吸収して起る第一反応として



の二つが考へられるが、著者は後者が實驗的諸事實及び  $O_3$  の赤色光線に於ける吸収スペクトルの性質より考へて妥當であるとした。又熱化學的に考へて  $O_2 \rightarrow O_2 + O$  に要するエネルギーは



の如くなるが、Kistiakowsky が使用した赤色光線では 40,000 cal 以上のエネルギーに相當するので、 $O_3$  の解離は充分に起り行くと解すべきである。著者の全反應機構は



であつて、(2) の反應によりて生じたる  $O_2$  はその有する過剰のエネルギーによりて連鎖を生ぜしむることが出来る。(3)の反應は三體間の衝突であつて、M は第三の物質を意味す。即ち M は  $O_2$  と O との衝突によりて生ずるオゾン形の凝分子 (quasimolecule) との衝突によりて、凝分子を  $O_3$  に安定さすに必要なエネルギーを取去る役目を有するものである。この反應機構より次の反速度式

$$-\frac{d(O_3)}{dt} = J_{O_3} \left[ 1 + \frac{k_2(O_3)}{k_2(O_2) + k_3(O_2)(M)} - \frac{k_3(O_3)(M)}{k_2(O_2) + k_3(O_2)(M)} \right] \dots I)$$

$$\text{或は} \quad = J_{O_2} \frac{2k_2(O_3)}{k_2(O_2) + k_3(O_2)(M)} \dots\dots\dots(II)$$

が透導せられる。この反應速度式は實驗的に得られたる諸事實例へば a)  $O_3$  の



( 8 )

抄

録

濃度が大で而も全圧力が小の時は量子生成率が 2 に近いこと, b) 全圧が漸次高くなるに従ひて量子生成率が小となること,) c) Griffith 及び Shutt が  $O_3$  の濃度が小で全圧の大なる時に得たる反應速度式

$$-\frac{d(O_3)}{dt} = kJ_{abs}(O_3)$$

d) 又先きに掲げたる Kistiakowsky の反應速度式 ( $O_3$  及び  $O_2$  の分圧が共に中位に存在する時) 等をよく説明することが出来る。連鎖の生成, 及びエネルギーに富む  $O_2$  が如何に非活性化せられるか等に関する吾人の智識が不充分である故に一つの反應速度式を以て總ての事實によく符號さすことは困難である。然し乍ら上述の機構及び反應速度式は大體に於て反應の全過程をよく示すものといひ得る。著者は進んで (3) の反應は活性化のエネルギーを要せず, 又第三の物質は衝突に際してよくエネルギーを取去り得るものとすれば, 反應速度恒數

$k_2 = \frac{1}{10^3 \times 760}$  となり, これを用ひて (2) の反應速度恒數を計算し

$$k_2 = \frac{(O_2)ME}{760 \times 10^3 \times (2-E)(O_3)} \quad (E = -\frac{d(O_3)}{dt} / J_{abs} \text{ を意味す})$$

を與へて居る。Kistiakowsky の實驗記録より  $k_2 = 5 \times 10^{-4}$  となりよき恒數を與へるといつて居る。即ち (2) の反應は  $O_3$  と  $O$  との間に行はれる 2000 の衝突に一つの割合に進行するものである。これより吾々は非常なる發熱反應は總ての衝突が有効に働くものでないことを知るのである。

$O_3$  と共に存在する他の瓦斯の影響は全くそれ等の瓦斯が上述 (3) の反應に於て第三物質として有する性能の如何によるものである。即ちエネルギーを取去る能力大なるもの程  $O_2$  の分解に對し毒作用が大となることを示して居る。Kistiakowsky によれば他の總ての瓦斯は毒作用を有するもので, その作用は  $O_2$  のそれを 1 とすれば He は 0.13,  $N_2$  は 0.3,  $CO_2$  は 0.8 となる。

温度の影響は上述の機構に従へば全圧が小なる時は殆んど無く, 全圧が高くな

であるが、豫めこるに従つて温度係数は正となるべきことを示す。Kistiakowsky の研究はよくこれと一致す。

紫外線による分解——この場合も吸収スペクトルの性質より光による第一反應は  $O_2 \rightarrow O_2 + O$  であつて、唯この際生ずる  $O$  は赤色の時と異り興奮状態にあるものである。紫外線による分解の定量的研究は尠く、その特徴として挙げられて居るものは a) 赤色光線の場合よりも量子生成率が非常に大であること、b) 赤色光線の場合は Kistiakowsky によれば水蒸氣の影響は無いが、紫外線の場合に於ては反應速度を大ならしむる効果あること等である。

a) の説明としては第一に上述機構の (3) の反應速度恒数を  $10^{-3}$  とすれば Warburg の實驗より  $k_2 = 5 \times 10^{-2}$  ((2) の反應の速度恒数) となり赤色光線の  $k_2 = 5 \times 10^{-4}$  に比して大であること、第二には (2) の反應によりて生じたる  $O_2$  は赤色光線の時に比して大なるエネルギーを含有する故に連鎖を起す可能性が大であること等を擧げて居る。b) の説明としては興奮状態の  $O$  が水と反應を起すによると云つて居る。

要するに上述の如く著者の機構及び反應速度式は完全なるものとは云へないが従來の實驗的事實に最もよく適合するものとして居る。(市 川)

## 連鎖反應の研究

(A) Lenher 及び Rollefson のフオスゲン生成の機構に對する注意。

(B) 沃度エチレンの生成及び分解の反應機構。

H. J. Schumacher ;

J. Amer. Chem. Soc., 51, 3132, (1930)

Polissar は最近  $C_2H_4$ 、 $I_2$  の  $I_2$  の存在に於ける四鹽化炭素の溶液中の熱分解の研究を爲し、その反速速度は

( 10 )

抄

録

$$-\frac{d(\text{C}_2\text{H}_4\text{I}_2)}{dt} = k(\text{C}_2\text{H}_4\text{I}_2)(\text{I}_2)^{\frac{1}{2}}$$

で與へられ、フオスゲンの分解速度式

$$-\frac{d(\text{COCl}_2)}{dt} = k(\text{COCl}_2)(\text{Cl}_2)^{\frac{1}{2}}$$

に類似であることを指摘して居る。著者は本論文に於て先づ Lenher 及び Rollefson が Bodenstein 及びその共同研究者の提出したるフオスゲンの分解の機構に加へたる批評を反駁してフオスゲンの分解機構を論じ、進んでこれと類似性有する  $\text{C}_2\text{H}_4\text{I}_2$  の分解機構を論じて居る。Bodenstein の反應機構は

- 1)  $\text{Cl}_2 + h\nu = 2\text{Cl}$
- 2)  $\text{CO} + \text{Cl} = \text{COCl}$
- 3)  $\text{COCl} = \text{CO} + \text{Cl}$
- 4)  $\text{COCl} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2 + \text{Cl}$
- 5)  $\text{COCl} + \text{Cl} = \text{CO} + \text{Cl}_2$

であつて、 $\text{COCl}$  は  $\text{CO}$ ,  $\text{Cl}$  と平衡關係に存在することは最も重要な點である。Rollefson 等は  $\text{COCl}$  は三體衝突の結果初めて安定なるを得るものであつて敢て  $\text{CO}$  及び  $\text{Cl}$  と  $\text{COCl}$  の間には平衡關係あるを要せずとして居る。この點は最も重要な意見の相違と見るべきであるが、著者はこれに答へて  $\text{COCl}$  が三體衝突の結果生ずべきものなるは明かであるが、 $\text{COCl}$  の生成熱は約 5 Cal の程度のものであり従つて分解して  $\text{CO}$  と  $\text{Cl}$  になる反應速度も速かであり其處に結局平衡状態が生ずるものとして居る。尙 Rollefson 等が三體衝突に際して第三物質として  $\text{Cl}_2$  を特定せるは當らずと爲して居る。

$\text{C}_2\text{H}_4\text{I}_2$  の  $\text{I}_2$  の存在に於ける生成及び分解は  $\text{COCl}_2$  のそれに類似に

a) 生成



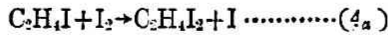
} 平衡

— (抄 録) —

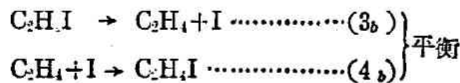
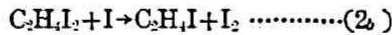
抄

録

( 11 )



b) 分解

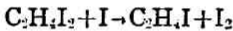


と考ふことが出来、これ等より

$$\begin{aligned} + \frac{d(\text{C}_2\text{H}_4\text{I}_2)}{dt} &= k_4 \cdot K_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot K_{\text{I}_2}^{\frac{1}{2}} \cdot (\text{C}_2\text{H}_4) (\text{I}_2)^{\frac{1}{2}} \\ - \frac{d(\text{C}_2\text{H}_4\text{I}_2)}{dt} &= k_2 \cdot K_{\text{I}_2}^{\frac{1}{2}} \cdot (\text{C}_2\text{H}_4\text{I}_2) (\text{I}_2)^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

(K<sub>I<sub>2</sub></sub> は (1) の平衡恒数, K<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>I</sub> は (2) 及び (3) の平衡恒数)

を誘導することが出来る。これは Polissar の得たるものと全一のものである。  
尙著者は Bodenstein の  $\text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{I}$  の平衡に関する研究結果を用ひて



の活性化のエネルギーは  $Q_{110}^\circ = 11.5 \text{ Cal}$  であることを計算し、進んでかくの如くして得たる化学力學的數値と熱化學的數値とよりして C—原子の (5<sub>g</sub>) と (3<sub>r</sub>) とのエネルギーの差は 74 Cal であり, C—I に要するエネルギー及び C—C と C=C とのエネルギー差は共に 48 Cal であることを計算して居る。(市 川)

CO と O<sub>2</sub> の乾燥及び濕潤混合瓦斯發火の臨界壓

V. E. Cosslet-及び W. E. Garner;

Trans. Faraday Soc., 26, 190, (1930)

著者等は本研究に先ちて既に混合瓦斯の發火の最低臨界壓は瓦斯の乾燥度によりて殆んど影響されぬことを見出し、この事實は水蒸氣が混合瓦斯の發火による

—(抄 録)—

( 12 )

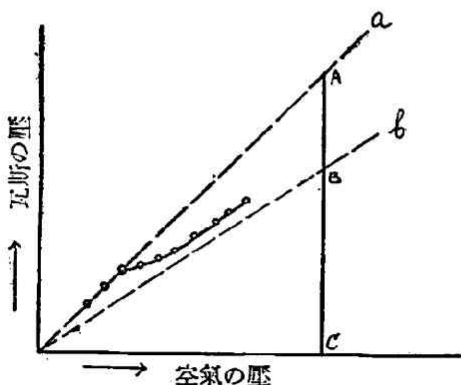
抄

録

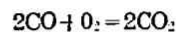
焰の速度に及ぼす影響に関する従來の研究結果より考へて著者等の實に意外としたる處であつて著者等をして更らに本研究に従事せしむるに至つたものである。

著者等は最低臨界壓は温度の影響を受けること僅小であることを發見し、又この反應を比較的低壓に行ふ時は反應は常に終結しないことも見て居る。このことは恰も Seminoff が研究せる  $H_2$  及び  $O_2$  の混合瓦斯に於て初壓如何に拘らず一定の温度に於ては常に一定の殘壓を認めて居る事實とよく符合するものである。前者に於ては後者程簡單でない様である。著者等によれば殘壓は反應器壁の性質によりて一定しない結果を與へて居る。

Silica の反應器の一端に直接壓力計を接続したものをを用ひ、これに先づ一定容量の空氣を入れてその壓 ( $H_2SO_4$  にて) を讀み、次に同容量の混合氣を入れて反應せしめ終壓を讀むのである。混合氣を約  $600^\circ C$  附近に保ちたる反應器に入る時は約 30 秒にして發火し焰を認め、次いで約一分にして壓は定常の状態に達し反應の進行の終結を示す。この終壓を讀むのである。實驗は低い壓より初めて漸次壓を高めて行く。實驗結果の一つを圖示すれば 第一圖の如くなる。直線 a は



反應せざる時に示すべき壓を與へ、即ち何れの軸にも  $45^\circ$  の傾きを有すべきである。b は反應が完全に終結する時に與ふるべき壓を示す。即ち



より縦軸に平行線を引けば常體  $BC = \frac{2}{3} \cdot AC$  となる。圖より判る様に一定の壓に於て初めて反應が起り、常に殘壓を認める。反

應器を豫め  $900^\circ C$  に熱し 24 時間真空にひく時は殘壓は初壓に無關係に常に一定

であるが、豫めこの操作を爲さざる時は残壓の値は一定しない。尙實驗を繰返すに従つて發火臨界壓は段々と高くなるが、反應器に  $O_2$  を入れて熱して真空にし、再び實驗を行ふ時は發火臨界壓は低下する。一般に濕潤の場合の方が乾燥の場合よりも發火臨界壓は低く、残壓も初壓に無關係に一定である。

著者はこれ等の實驗的事實より前述の如き反應器の諸操作は反應器の壁の性質を變化させ連鎖を破壊する性能に變化が起るものと結論して居る。(市 川)

### 紫外光線に依る爆發點の移動

C.N. Hinshelwood 及び K. Klusius;

Proc. Roy. Soc., A, 128, 589—598 (1930)

$PH_3$  の燃焼反應には次の如き性質が認められて居る。即ち、

1)  $PH_3$  と  $O_2$  との混合體の爆發壓には上限と下限が存在してこの範圍外では兩者間の反應は殆ど認められない。

2) 容器の單位容積に對する器壁面の増加は下限爆發壓を高める。即ち器壁は反應妨害作用をする傾向がある。

3) 不活性氣體の混入は器壁面の減少と同じ結果を生ずる。

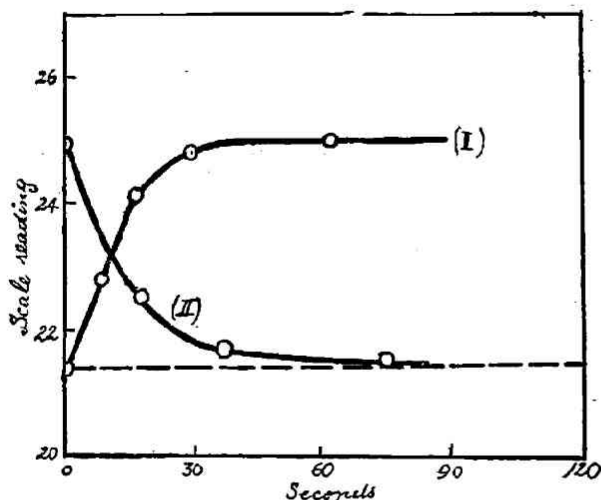
これ等の性質は近來の研究に依て燃焼反應に共通のものである事が確められて來た。而して、これは反應が所謂連鎖機構的性質を持つ事に歸せられて居る所である。

斯の如く爆發壓は器壁面及び不活性氣體の影響を受けるものであるが、更に紫外光線に依ても下限爆發壓が移動する事が發見された。即ち下限爆發壓より遙に低い壓力に在る安定な ( $PH_3:O_2$ ) の混合體に一定時間紫外線を投射した後直ちに之を壓縮して爆發壓を測定すると、光を當てぬ時よりも低い壓力で爆發が起る事が認められた且つ光を投射する時間を増すに従て始めは可成り急激に爆發壓が低下を示すが、或時間上の露光に對してはより以上の影響は認められなかつた。

( 14 )

抄 録

即ち圖の曲線 (I) に示された通りである。但し、縦軸には Scale-reading をとり之に相當する爆發壓は下に向て増加する様にとられて居る。次に上と同様の試



料に先づ一定時間紫外線を投射した後之を暫らく暗黒に保つてからその爆發壓を測定すると、暗黒に保つ時間の増加につれて爆發壓に元に復する傾向を示した。即ち圖の曲線 (II) に依て示す通りである。

之を著者等は次の様

に説明して居る。即ち紫外線の爲に混合體の中に何等かの反應を促進す可き活性物質を生じ、始めは次第に増加するが、其數が或程度迄増加すると、その消滅して行くものと相殺してそれ以上には活性物質が増加せぬと云ふ所謂 photostationary state が成立し、光を投射する事を止めると活性物質は次第に減少して元の狀態に復歸するものであらうと云ふのである。之を簡単な數式で表す爲に光に依て發生する活性物質の數を  $X$  とし、その發生速度を  $A$  とすれば

$$\frac{dX}{dt} = A - kX$$

但し  $kX$  は消滅するものを表す。所謂 photostationary state に於ては

$$\frac{dX}{dt} = A - kX_0 = 0$$

茲に  $X_0$  は  $X$  の最大値である。又  $X$  の消滅する割合は次の如く與へられる。

$$-\frac{dX}{dt} = kX$$

これらの関係から  $t$  時間に對して、 $X$  の發生數は  $X_0(1 - e^{-kt})$ 、消滅數は  $X_0 e^{-kt}$  に依て與へられる事になり、夫々先の圖の曲線(I)及び曲線(II)に對應す可きもので且つ互に對稱的な關係にある事がわかると云ふのである。

尙この反應系中の何れの部分が直接紫外線の影響を受けるかを確める爲に、 $PH_3$ 、 $O_2$  及び容器等を夫々單獨に露光して直ちに兩氣體を混合し、その爆發壓を測る事に依て光の影響を受けるのは  $PH_3$  である事が認められた。

又、長時間に亘つて光を投射すると爆發壓以下に在つても相當の速度の反應が進行する事が認められた。最後に、活性物質の破壊が悉く器壁面に於て起るものとして、この衝突總數に對する活性消失の割合を、擴散の法則と實驗結果から計算して、 $10^5$  回の衝突に對して 1 回の活性消失が起ると云ふ結果を得て居る。

(後 藤)

### 氣體爆發の際に放射されるエネルギーの絶對量

D. H. Hall 及び K. Tawada; Trans.

Farad. Soc. 26, 605 (1930)

David が水素——空氣及び石炭瓦斯——空氣混合氣體の爆發の際に放射されるエネルギー量の測定を行つた。爆發の際に放射されるエネルギーは燃燒の結果出來る高温度の物質による熱放射及び新しく生成された分子からの放射とであつて David の實驗の場合は前者の爲に後者はよく現はれない。著者は比較的細い燃燒管を用ひることにより主として後者即ち化學的放射によるエネルギーを測定した。

直徑 2.5 厘、長さ 32 厘の燃燒管中で  $H_2-O_2$  及び  $CO-O_2$  の爆發に就て實驗を行つたのであつて、エネルギー量の測定にはサーモパイルを用ひ、これを豫めヘフネルのランプで檢定して、これと實驗結果とを比較した。實驗結果の計算には爆發氣體による輻射の吸收、石英或はフルライトの窓の輻射に對する透過



( 16 )

抄

録

度、サーモパイルの受けるエネルギーの全エネルギーに対する割合、及び燃えすに残つてゐる氣體の百分率等を凡て計算に入れた。斯くして得た放射されたエネルギーの爆發の全エネルギーに対する割合は次の様である。

$2\text{H}_2 + \text{O}_2$  に対しては 2.93 パーセント

$2\text{CO} + \text{O}_2$  に対しては 23.94 パーセント (城 野)

爆發性混合氣體の爆發。酸素水素の混合氣體中  
に於ける爆發速度の計算並に他の氣體の影響

B. Lewis 及び J. B. Freauf; J. Amer.

Chem. Soc. 52, 3905 (1930)

爆發波の傳播速度に就ては多くの説があるが何れも不完全である。爆發波の速度を反應の連鎖によつて説明せんとする説は最近に B. Lewis によつて提出されたがこれも亦充分とは言へない。Chapman—Jouguet の説は最近の比熱の數値を用ひて計算すれば却つて實驗結果と一致しない。それ故に著者は酸素と水素の混合氣體中に於ける爆發を上述の二つの説を結合した理論から計算した。

Chapman—Jouguet の理論によつて最後に得る式は

$$\mu - \left(1 + \frac{1}{r_2}\right)\mu + \frac{n_1 T_1}{n_2 T_2} = 0 \quad (1)$$

$$\bar{C}_v(T_2 - T_1) - Q - \frac{R}{2}(\mu - 1)\left(n_2 T_2 + \frac{n_1 T_1}{\mu}\right) = 0 \quad (2)$$

$$V = \mu \sqrt{r_2 n_2 R T_2} \quad (3)$$

ここに  $\mu = v_1/v_2$  であつて、 $v_1, T_1, n_1$  は爆發前の氣體の比容、溫度及び一瓦中のモル數、 $v_2, T_2, n_2$  は夫々爆發後の氣體に関するものである。 $r_2, \bar{C}_v$  は爆發後の氣體の比熱の比及び比熱を表はし、 $Q$  は反應によつて生ずる熱量、 $V$  は爆發波の速度である。上の式を用ひて、(1) (2) を満足する  $\mu$  及び  $T_2$  を求め、これを (3) 式に入れて  $V$  が計算される。酸素水素の場合燃焼後の氣體に就て  $2\text{H}_2\text{O}$

$\rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ,  $2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + 2\text{OH}$ ,  $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$  なる平衡を考慮に入れ、これと(1)(1)(3)の式から爆発波の速度を計算したのであるが斯くして得た値は酸素或は窒素が過剰に存在する、場合は実験結果とよく一致する。水素が非常に過剰の場合は実験結果との一致は充分でない。(3) 式が示す様に爆発波の速度は燃焼後の氣體混合物の密度に比例する。それ故に He を加へれば密度を減少させる結果として速度の増加がなければならない。又 Ar を加へた場合はこれと反対である筈である。著者は直接に Schlieren 寫眞によつて爆発波の速度を測定して、この関係を定性的に確かめ従つて Chapman—Jouguet の理論の正しいことを證明した。併し乍ら Ar 及び He を加へた場合実験と計算との充分なる一致は得られなかつた。(城 野)

### 氣體原子と固體表面間のエネルギー移動

J. K. Robert; Proc. Roy. Soc. A, **129**, 146 (1930)

氣體分子が固體表面に衝突する際に出てくる分子のエネルギーは固體の温度に相當するものではなく衝突前のエネルギーに關する。簡單の爲一原子氣體をとると

$$T'_2 - T_1 = a(T_2 - T_1)$$

$T_1$ ,  $T'_2$  を衝突前及び衝突後の原子のエネルギー,  $T_2$  を固體のエネルギーとすれば  $a$  は accommodation coefficient である。

單位表面積に衝突する分子の數は氣體運動論から知られ、運び去られるエネルギーの量は  $T'_2 - T_1$  なる故に固體から失はれる熱量  $Q$  は  $a$  を入れた式であらはすと

$$Q = 1.74 \times 10^{-4} \frac{p a (T_2 - T_1)}{\sqrt{\mu T}} \text{ cal. cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$$

$p$  は氣體の壓力,  $\mu$  は氣體の分子量,  $T$  はその平均温度である。著者は氣體分子

( 18 )

抄

録

と固体表面の間の作用が固体表面の性質によつて如何に變るかをみる爲次の様な實驗を行つた。

I ヘリウム氣體中でタングステン線を電氣的に 2000°C 以上に熱し、熱するのをやめてからのタングステン線の抵抗の時間的變化即ち温度の變化を測定した。

II 同様の實驗を繰返した。

III 上の實驗の補正をなす爲  $10^{-5}$  mm. 以下の壓力中で輻射による熱の消失を測定した。

III 表面に充分ヘリウム氣體を吸着したタングステン線に就て、豫め 2000°C に熱することなしに I と同様の測定を行つた。

實驗の結果固体表面が氣體を吸着するに従つて  $\alpha$  が大きくなることを示してゐる。又表面が粗なる程  $\alpha$  が大きい。固体の表面が粗なる爲氣體分子が固体表面で  $n$  回衝突するとすれば

$$T_2^{(n)} - T_2^{(n-1)} = \alpha (T_2 - T_2^{(n-1)})$$

$\alpha_n$  を Effective accommodation coefficient とすれば  $\alpha_n = 1 - (1 - \alpha)^n$ 。實驗的にこの事實が確かめられてゐる。これらの種々の補正を加へてヘリウム——タングステンに就ては  $\alpha = 0.05 - 0.07$  ヘリウム——ニツケルに就ては  $\alpha = 0.08$  を得た。

氣體分子と固体表面の衝突を弾性球の衝突とすれば、

$$mu^2_1 = \beta mu^2_0 + (1 - \beta)mU^2_0$$

ここに  $\beta = \frac{m^2 + M^2}{(m + M)^2}$  であつて、 $m$ ,  $M$  は氣體及び固体の分子量、 $u_0$ ,  $u_1$ ,  $U_0$  は夫々氣體分子の衝突前と衝突後の速度及び固体分子の運動の速度である。 $e_0$ ,  $e_1$  及び  $E_0$  で夫々のエネルギーを表せば

$$e_1 = \beta e_0 + (1 - \beta)E_0$$

$$e_1 - e_0 = (1 - \beta)(E_0 - e_0)$$

故に  $\alpha = (1 - \beta)$

固体の同一表面で二度以上衝突する  $1-\nu$  だけの分子に就て  $a$  の極大値即ち 1 とすれば,  $a$  は  $(1-\beta)$  と  $(1-\nu\beta)$  の間になければならない。所がこの理論の要求する所は實驗結果と一致しない。それ故に著者は古典的理論を離れて種々の考察を試み尙これに関する實驗を行ふと言つてゐる。(城 野)

### 氣體酸化反應の速度に就て

F. Fort 及び C. N. Hinshelwood; Proc.

Roy. Soc. A, 129, 234 (1930)

$C_2H_4$  及び  $C_2H_2$  の氣體酸化反應に於ける性質、即ち反應速度がこれらの炭水化物の量には大いに關係するが  $O_2$  の量には余り影響を受けない事、器壁表面が反應を妨害する傾向がある事、及び反應速度が最大となる迄に Induction period が存在する事等の諸性質が他の化學構造を異にある物質の場合に於て如何に變化するかを研究する爲に、 $CH_4$  が燃焼する際に經て行く段階と考へられる  $CH_4$ ,  $CH_3OH$ , 及び  $HCOH$  等に就て、その酸化反應の性狀が觀察された。

反應は大體( $CH_4$ :470°);( $CH_3OH$ :442°);( $HCHO$ :321°)等の溫度に於て行はれ、その速度は40% 進行するのに約5分を要する程度であつた。反應生成物には $O_2$ の過剰に於ても尙 $CO$ と $H_2O$ とがその主要部分を占めて居た。何れの場合にも  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$  の時の如く Induction period が認められ、これはこれ等の酸化反應が階段的に進行し、或種の中間物質が或程度迄蓄積されて所謂 Stationary state が成立した時始めて反應速度が最大を示すものであると説明された。次に反應速度は  $CH_4$ ,  $CH_3OH$ ,  $HCHO$  等の初壓力の増加に従ひ著しい増加を示したが、 $O_2$  の壓力には殆ど影響を受けず、却て $O_2$ の増加は反應速度の減少を來す傾向さへ認められた。著者等はこれに依て、 $O_2$  が の反應を進行せしむる中間物質を消滅せしむるものと考へた。

更に反應容器の大きさを變じたり、或は小硝子片を容器と詰めたりする事に依

( 20 )

抄

録

り、器壁表面が反應妨害作用を爲す事を認めた。これは反應を連鎖機構的に考へて、その Chain が主として器壁に於て破られる爲と説明された。 $C_2H_2$  の場合に於ては、壓力が小さい時に於てのみ上の様な器壁の影響を受けるが相當の壓力の下に於てはその影響は減少する事から、この場合には Chain は主として氣相に於て破られるものとされた。尙  $CH_3OH$  の場合に就て Chain が器壁に於て破れる時には器壁に吸着される  $O_2$  がその主要なる役目をなすものと考へて、反應速度式を求め、實驗結果と相當の一致を示した。(後 藤)